

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-093420

(43)Date of publication of application : 29.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-277682

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 13.09.2000

(72)Inventor : MATSUDA MASAKO

UI KOICHI

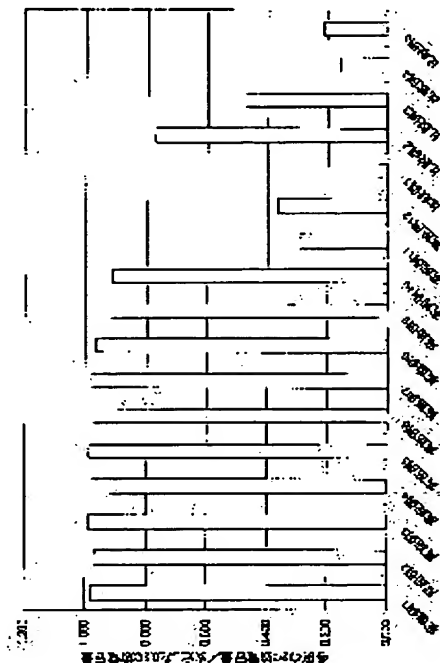
YAMADA KAZUO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having a mechanical strength and undegradable load characteristic.

SOLUTION: At least any one of a positive electrode and a negative electrode contains soluble high polymer binder soluble in a nonaqueous electrolyte solvent and insoluble high polymer insoluble in the nonaqueous electrolyte solvent, and a uniform boundary surface between an active material and an electrolytic solution is formed in the battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

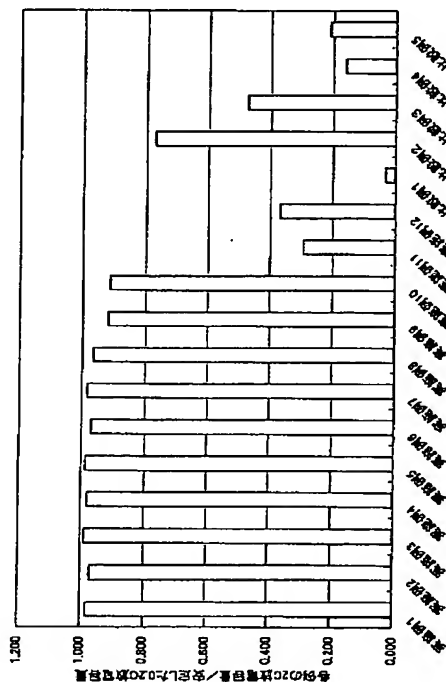
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極もしくは負極のうち少なくともいずれか一方が、非水電解液溶媒に可溶な可溶性高分子バインダーおよび非水電解液溶媒に不溶な不溶性高分子バインダーを含み、電池中で活物質と電解液との均一な界面が形成されている電極を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の非水電解質二次電池の作製過程において、不溶性高分子バインダーと可溶性高分子バインダーとの双方が合剤塗料中で均一状態を経ることにより電極中にバインダーが均一に分散されていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

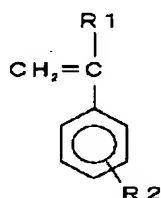
【請求項 3】 前記不溶性高分子バインダーが、フッ素系高分子を成分に含む高分子バインダーである請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記フッ素系高分子が、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-バラクロロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレン-エチレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンもしくは 3 フッ化塩化エチレン-エチレンコポリマーのうち少なくとも一つを含むものである請求項 3 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記不溶性高分子バインダーが、下記一般式 (1) で示されるスチレン単量体を主成分に含む高分子バインダーである請求項 3 または 4 記載の非水電解質二次電池。

一般式 (1)

【化 1】



式中、R1 は、水素またはメチル基を表し、R2 は、水素、メチル基またはハロゲンを表す。

【請求項 6】 前記スチレン共重合体が、スチレン-ブタジエン共重合体もしくはスチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体のうち少なくともいずれか一方を含むものである請求項 5 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 前記不溶性高分子バインダーが、ジビニル体により三次元構造をしている請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】 前記可溶性高分子バインダーが、セルロース樹脂、フラン樹脂、アセタール樹脂もしくはケトン樹脂のうち少なくとも一つを成分に含む高分子バインダーである請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】 前記セルロース樹脂が、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロ

ースもしくはカルボキシメチルエチルセルロースのうち少なくとも一つを含むものであることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】 非水電解液溶媒が、カーボネート系溶剤、エーテル系溶剤もしくはラクトン系溶剤のうち少なくとも一つを含むものである請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 11】 前記カーボネート系溶剤が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートもしくはメチルエチルカーボネートのうち少なくとも一つを含むものである請求項 10 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極と、負極と、非水電解液溶媒に支持電解質塩を溶解させた非水電解液を含む非水電解質とを有する非水電解質二次電池に関し、特に電極合剤の利用率向上を目的とする非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化や携帯型電子機器の小型軽量化が進展し、これらのコードレス化も進展している。そしてこれらの進展に伴い電子機器の供給電源として使用される電池についてもさらなる小型軽量化とともに高エネルギー密度化がますます要求されている。

【0003】 特に、高容量の非水電解質二次電池の開発は望まれており、このような非水電解質二次電池用の電極は、電極活物質、導電剤および結着剤と有機溶剤とを混合する電極合剤塗料を作製した後、集電芯材上に塗布乾燥して電極合剤層を形成することにより得る。

【0004】 活物質を金属箔などの薄い集電体上に塗布した電極では、塗膜強度として生産工程でのプレス・スリット・巻回などに耐え得る機械的強度と、電極を電池として組込んだ際に電解液の存在下で活物質の剥離を起さない耐電解液性強度とが必要である。生産速度を向上させるためには、高速でのスリット、巻取りに耐えるために強い強度が要求されている。

【0005】 しかし、巻回タイプの電池に見られるように巻回することによって電極活物質が押さえられるような電池では、電極作製時には機械的にある程度の強度を必要とするものの、電池内では場合によってはあまり電極活物質間の強度を必要とせず、逆にバインダーを添加しすぎるとエネルギー密度の低下や、活物質の表面を覆ってしまい結着剤自身に電子伝導性がないため負荷特性の低下を招くことになる。

【0006】 一般的には、結着剤を増やすことによって強い塗膜強度を得ることができるが、このような状況下で機械的にもある程度の強度を有し負荷特性が低下しない程度のバインダー量に設定する必要がある。つまり、このことは電極特性の向上に関して好ましくな

った。

【0007】このため、特開平10-302801号公報では、リチウム二次電池において、溶剤に対して不溶のポリマーと、有機電解液に対して溶解またはゲル状化するポリマーを含む電極が提案されている。該電極の結着剤の一部に、有機電解液に対して溶解またはゲル状化するポリマーを用いることにより有機電解液と活物質との接触が良好に保たれることになる。

【0008】最終的に加工される電極の厚み・密度は電極性能を制御する上で重要な因子であり均一な電極合剤塗料を集電芯材上に均一に塗布することでより制御しやすくなる。塗布する際、電極合剤塗料の均一性は、印刷適性上、重要課題であり、凝集しにくいということが要求されている。

【0009】単に不溶のポリマーを混合するのみでは均一性という意味では十分ではなかった。

【0010】したがって、溶剤に対して不溶のポリマーと、有機電解液に対して溶解またはゲル状化するポリマーとの混合ポリマーの不均一性は生産性・充放電特性を損なう結果をもたらすことが考えられる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の技術背景の下に、容易に電極を作製でき、さらには電極活物質の利用効率の向上を促し、電池特性に優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極もしくは負極のうち少なくともいずれか一方が、非水電解液溶媒に可溶な可溶性高分子バインダーおよび非水電解液溶媒に不溶な不溶性高分子バインダーを含み、電池中で活物質と電解液との均一な界面が形成されている電極を用いることを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0013】また、電極作製過程において、不溶性高分子バインダーと可溶性高分子バインダーとの双方が合剤塗料中で均一状態を経ることにより電極中にバインダーが均一に分散されていることを特徴とする。

【0014】また、前記不溶性高分子バインダーとして、フッ素系高分子を成分に含む高分子バインダーを使用することが可能である。

【0015】また、前記フッ素系高分子として、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-バラクロロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレン-エチレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンもしくは3フッ化塩化エチレン-エチレンコポリマーのうち少なくとも一つを含むものを使用することが可能である。

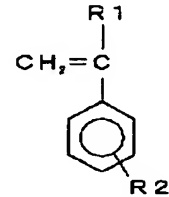
【0016】前記不溶性高分子バインダーとして、スチレン共重合体を成分に含む高分子バインダーを使用する

ことが可能である。

【0017】ここで用いられるスチレン共重合体は、下記一般式(1)で示されるスチレン単量体の共重合体である。一般式(1)

【0018】

【化2】



【0019】なお、式中、R1は、水素またはメチル基を表し、R2は、水素、メチル基またはハロゲンを表す。

【0020】また、前記スチレン共重合体として、スチレン-ブタジエン共重合体もしくはスチレン-ブタジエン-アルリロニトリル共重合体、スチレン-アルリロニトリル共重合体、さらにはスチレンの一部を α -メチルスチレンに代えた共重合体のうち少なくともいずれか一方を含むものを使用することが可能である。特に不溶性効果を高めるためにジビニルベンゼン、ジエチレングリコールビスアクリレートなどのジビニル体により三次元構造に上記フッ素系高分子、スチレン共重合体を変性させることも有用である。

【0021】前記可溶性高分子バインダーとして、セルロース樹脂、フラン樹脂、アセタール樹脂もしくはケトン樹脂のうち少なくとも一つを成分に含む高分子バインダーを使用することが可能である。

【0022】前記セルロース樹脂として、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースもしくはカルボキシメチルエチルセルロースのうち少なくとも一つを含むものを使用することができる。

【0023】非水電解液溶媒として、カーボネート系溶剤、エーテル系溶剤もしくはラクトン系溶剤のうち少なくとも一つを含む非水電解液溶媒を使用できる。

【0024】前記カーボネート系溶剤として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートもしくはメチルエチルカーボネートのうち少なくとも一つを含むものを使用できる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解液溶媒に支持電解質塩を溶解させた非水電解液を含む非水電解質とを有し、前記正極もしくは前記負極のうち少なくともいずれか一方が、前記非水電解液溶媒に可溶な可溶性高分子バインダーおよび前記非水電解液溶媒に不溶な不溶性高分子バインダーを含む非水電解質二次電池の作製過程において、前記可溶性高分子バインダーおよび前記不溶性高分子バインダーが均一状態を経ることが好適である。

【0026】ここで、前記可溶性高分子バインダーおよび前記不溶性高分子バインダーの均一状態とは、可溶性高分子バインダーおよび不溶性高分子バインダーの双方が均一に溶解している状態、一方は溶解し他方は親油性のコロイドになっている状態、または、可溶性高分子バインダーおよび不溶性高分子バインダーの双方が親油性のコロイドになっている状態をいう。このような均一状態を電極作製時に経ることによって、可溶性高分子バインダーおよび不溶性高分子バインダーの双方が電極中に均一状態を保持し、後に非水電解液溶媒中において可溶性高分子バインダーが溶出し、均一な空隙を電極中に形成することができるのである。また、後に非水電解液溶媒中において、可溶性高分子バインダーが膨潤しても、電解液・活物質の均一な固液界面を電極中に形成することができるのである。

【0027】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解液溶媒に支持電解質塩を溶解させた非水電解液を含む非水電解質とを有する非水電解質二次電池であって、前記正極もしくは前記負極のうち少なくともいずれか一方が、前記非水電解液溶媒に可溶な可溶性高分子バインダーおよび前記非水電解液溶媒に不溶な不溶性高分子バインダーを含む。

【0028】すなわち、有機溶剤に可溶かつ非水電解液溶媒に可溶な可溶性高分子バインダーの少なくとも1種類と、有機溶剤に可溶かつ非水電解液溶媒に不溶な不溶性高分子バインダーの少なくとも1種類とからなる混合高分子バインダーを用いることにより、粉末状負極活物質および高分子バインダーは有機溶剤と均一状態で集電体シート上へ塗布でき、乾燥後電極形成時、非水電解液溶媒に不溶な不溶性高分子バインダーの結着力により十分な強度を保ちつつ、非水電解液溶媒に可溶な可溶性高分子バインダーを膨潤・溶解させることで電極活物質の利用率の向上を促すのである。

【0029】ここで、可溶性高分子バインダーが非水電解液溶媒に可溶するとは、可溶性高分子バインダーが、非水電解液溶媒中で溶解し透明な溶液状態になる、あるいは、非水電解液溶媒に膨潤し原形を失った状態、または有機溶媒に膨潤しバインダーとしての強度を失った状態をいう。

【0030】可溶性高分子バインダーが電池内部で非水電解液溶媒と接することにより上述したような状態に変化することによって電極作製時に可溶性高分子バインダーの均一に存在した場所が空隙となる、あるいは可溶性高分子バインダー自身が膨潤することによって非水電解液溶媒を活物質近傍に引き寄せ固液界面が電極内部で均一に多くなり、電極活物質の利用率が向上するのである。

【0031】なお、電極作製において、結着性を上げるためには各々のバインダー融点前後の温度で熱処理を行うことが好ましい。

【0032】前記不溶性高分子バインダーとして、フッ素系高分子を成分に含む高分子バインダーを使用することが可能である。

【0033】本発明における非水電解液溶媒に対して不溶な不溶性高分子バインダーとは、非水電解液溶媒に全く膨潤しない状態、あるいは膨潤してもその形状を保つバインダーを意味する。このような状態を保つバインダーは非水電解液溶媒中においても、電極活物質間および電極活物質と集電体との接着強度を保つことが可能となる。

【0034】不溶性高分子バインダーの成分として使用可能なフッ素系高分子としては、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-パラクロロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレン-エチレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレン-エチレンコポリマーなどを使用することが可能である。

【0035】前記不溶性高分子バインダーとして、スチレン共重合体を成分に含む高分子バインダーを使用することが可能である。

【0036】不溶性高分子バインダーの成分として使用可能なスチレン共重合体としては、たとえば、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などを使用することが可能である。

【0037】不溶性高分子バインダーは、非水電解液溶媒中での結着性を維持する機能が要求される。電極活物質と不溶性高分子バインダーとの組成比は重量比で100:30~100:1の範囲内に設定することが好ましく、さらに好ましくは、100:10~100:0.5の範囲である。不溶性高分子バインダーが30重量部より多いと、電極の抵抗が大きくなり、分極が大きくなるため好ましくない。また、不溶性高分子バインダーが0.5重量部より少ないと結着性を維持することが困難となる。

【0038】前記可溶性高分子バインダーとして、セルロース樹脂、フラン樹脂、アセタール樹脂もしくはケトン樹脂のうち少なくとも一つを成分に含む高分子バインダーを使用することが可能である。また、前記可溶性高分子バインダーとして、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプラスチック、ポリテルペンなどを使用することも可能である。

【0039】可溶性高分子バインダーの成分として使用可能なセルロース樹脂としては、たとえば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシエ

チルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロースなどを使用することが可能である。

【0040】可溶性高分子バインダーには、非水電解質二次電池製造の際にかかる応力に対して、機械的な強度を維持する機能と、および、電池中では溶解して空隙となる、あるいは膨潤して電極活物質と非水電解液溶媒との固液界面を多くする機能とを必要とする。したがって、非水電解液溶媒中での接着強度を維持するために必要な、電解液に不溶な高分子バインダーの添加量に加えて、機械的な強度を補助するだけの量を任意に添加する。その添加量は30重量部から0.5重量部であり、好ましくは10～0.5重量部である。可溶性高分子バインダーの添加量が30重量部を越えると、電池中の電解液に溶解した際に、電解液の粘度を上げ、伝導度の低下を招くことがあり好ましくない。また、可溶性高分子バインダーの添加量が0.5重量部より少ない場合には、溶解あるいは膨潤しても、十分な空隙あるいは固液界面を作ることができないため好ましくない。

【0041】非水電解液溶媒として、カーボネート系溶剤、エーテル系溶剤もしくはラクトン系溶剤のうち少なくとも一つを含むものを使用することが可能である。より具体的には、非水電解液溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチルなどを使用することが可能であり、これらの2種以上の混合溶媒をも使用することが可能である。

【0042】電解質としては、過塩素酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化ヒ素リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミン酸リチウムなどのリチウム塩を使用することが可能であり、これらの1種あるいは2種以上を混合して使用される。上述した非水電解液溶媒に、この電解質を溶解することによって電解液を調整する。なお、電解液を調整する際に使用する溶媒、電解質は、上記に挙げられたものに限定されない。

【0043】さらにイオン導電体としては固体電解質が挙げられる。有機溶媒を含む固体電解質の形成方法としては、上記有機溶媒にモノマーなどを混合し、重合反応をさせて固体化することができ、モノマーとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどを使用することができる。これらのモノマーは1種または2種以上を組合せて使用してもよい。モノマーの溶媒に対する量は、

少なすぎると固体化が難しく、多すぎるとリチウムイオン伝導性が阻害されるので、体積分率で1から50%が好ましい。

【0044】また、重合反応を促進させるための重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としてはアゾイソブチロニトリルやベンゾイルパーオキシドなどが挙げられる。これら開始剤は1種または2種以上組合せて使用してもよい。あるいはポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニルなどのポリマーを1種または2種以上混合し、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に溶解させてキャストし、乾燥などにより溶剤を除去したものに、上述した溶媒を含浸させることによっても作製できる。あるいは、前記有機溶媒にアクリロニトリル、メチルアクリレート、あるいはビニルアセテートなどを混合し加熱させることによって重合させて固体化してもよい。

【0045】正極側と負極側の間に配する第3の電解質層は必要に応じて多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレン、あるいは不織布などの支持体に染み込ませたものを使用してもよい。この場合、液体状態の電解質をこれらの支持体に含浸させてから電解質を光あるいは熱で集合させる、あるいは溶剤を除去することによって作製できる。その他のイオン導電体としては無機固体電解質、溶融塩など有機溶媒系電解液の代わりに適用することができる。

【0046】非水電解液を保持するためのセパレーターとしては、電気絶縁性の合成樹脂繊維、ガラス繊維、天然繊維などの不織布あるいは織布、アルミナなどの粉末の成形体などが挙げられる。中でも合成樹脂のポリエチレン、ポリプロピレンなどの不織布は品質の安定性などの点から好ましい。これら合成樹脂の不織布では電池が異常発熱した場合に、セパレーターが熱により溶解し正極と負極との間を遮断する機能を負荷したのもあり、安全性の観点からこれらを好適に使用することができる。セパレーターの厚みに特に限定はないが、必要量の電解液を保持することが可能で、かつ正極と負極との短絡を防ぐ厚さがあればよく、0.01～1mm程度のものをを用いることができ、好ましくは0.02～0.05mm程度である。

【0047】この発明の非水電解質二次電池における正極としては、たとえば、リチウムを含有した酸化物を正極活物質として用いることができる。具体的例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 や、この系列の $\text{Li}_x\text{D}_y\text{E}_z\text{O}_2$ （ここでDはFe、Co、Ni、Mnのいずれかであり、Eは遷移金属、4B族、あるいは5B族の金属を表わす。）、 LiMn_2O_4 、および $\text{LiMn}_{2-x}\text{E}_x\text{O}_4$ （ここでEは遷移金属、4B族、あるいは5B族の金属を表わす。）、 LiVO_2 などが挙げられ、これに導電剤、結着剤および場

合によっては、固体電解質などを混合して形成される。この混合比は活物質100重量部に対して、導電剤を1～50重量部とすることができる。

【0048】この導電剤には、カーボンブラック（アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックなど）などの炭素類や、グラファイト粉末、金属粉末などを用いることができるが、これに限定されるものではない。導電剤が1重量部より小さい、あるいは結着剤が30重量部より大きいと、電極の抵抗あるいは分極などが大きくなり放電容量が小さくなるため実用的な非水電解質二次電池が作製できない。導電剤が50重量部より多い（混合する導電剤の種類により重量部は変る）と、電極内に含まれる活物質量が減るため正極としての放電容量が小さくなる。また、結着剤が1重量部より少ないと能力が結着能力が不十分となる場合がある。

【0049】本発明の負極の構成材料は、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いることが可能である。炭素材料は、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能なものであればよく、たとえば、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素などを使用することができる。これらの中でも、黒鉛材料は、材料自身の密度が高く、単位重量当りの容量が多く、その充放電電位は非常に平坦であるため、好適に用いることができる。中でもX線広角回折法による（002）面の平均面間隔（ d_{002} ）が0.335～0.340nmで、（002）面方向の結晶子厚み（ L_c ）が10nm以上で、（110）面方向の結晶子厚み（ L_a ）が10nm以上である黒鉛材料であることが好ましく、これを用いることにより高容量の電極を得ることができる。

【0050】X線広角回折法による結晶子の大きさ（ L_c 、 L_a ）を判定する方法としては、公知の方法、例えば“炭素材料実験技術 1 p 55～63 炭素材料学会編（科学技術社）”に記載されている方法を適用することが可能である。また、下記に示す方法でX線広角回折法による結晶子の大きさ（ L_c 、 L_a ）を測定することも可能である。すなわち、試料が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として加え混合し、試料をセルにつめ、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定する。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏向因子、吸収因子、原子散乱因子などに関する補正は行なわず次の簡便法を用いる。すなわち、（002）回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの強度をし直して（002）の面の補正回折曲線を得る。そして、補正回折曲線におい

て、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半価幅 β を用いてC軸方向の結晶子大きさ L_c を $L_c = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$ で求める。ここで、 λ は1.5416オングストロームであり、 θ は回折角である。同様に L_a も測定することが可能である。

【0051】上述の物性値を満たす黒鉛材料としては、たとえば、天然黒鉛、キッシュグラファイト、石油コークスまたは石油ピッチコークスなどの易黒鉛化性炭素から得られる人造黒鉛、あるいは膨張黒鉛、さらには高結晶性の黒鉛材料を核材料とし、その表面に低結晶性の炭素材料を付着させた表面非晶質黒鉛などがある。また黒鉛材料の形状としては、球状、鱗片状、繊維状あるいはそれらの粉碎物のいずれであってもよいが、球状、鱗片状あるいはそれらの粉碎物が好ましい。

【0052】高結晶性の黒鉛材料を核材料とし、その表面に低結晶性の炭素材料を付着させた黒鉛材料は高結晶性黒鉛が有する密度が高いこと、放電電位が平坦であることなどの特徴と、低結晶性炭素が持つ電解液との安定性などを併せ持つ優れた材料であるが、集電体となる金属箔との接着性が単なる黒鉛材料より劣るため、本発明の構成を適用することによりその欠点を補い優れた電極を得ることができる。

【0053】高結晶性黒鉛の表面に低結晶性の炭素材料を付着させた黒鉛材料は、本発明においては表面非晶質黒鉛と呼び、高結晶性の黒鉛材料を芯材として、表面に気相法、液相法、固相法などの手法により黒鉛材料の表面に結晶性の低い炭素を付着させることによって得ることができる。

【0054】芯材に用いる高結晶性黒鉛は、粒子状（鱗片状ないし塊状、繊維状、ウイスカー状、球状、粉碎状など）の天然黒鉛、人造黒鉛、あるいは、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末などの黒鉛結晶化品の1種または2種以上が使用できる。

【0055】ここで、芯材となる黒鉛材料として、さらに好ましくは、X線広角回折法による（002）面の平均面間隔（ d_{002} ）が0.335～0.340nmで、（002）面方向の結晶子厚み（ L_c ）が10nm以上（より好ましくは40nm以上）で、（110）面方向の結晶子厚み（ L_a ）が10nm以上（より好ましくは50nm以上）であることが好ましい。平均面間隔が0.340nmより大きい場合、あるいは L_c 、 L_a が10nmより小さい場合、炭素材料の結晶性が十分ではなく、被覆炭素材を作製した際にリチウムの溶解析出に近い低い電位部分（ L_i の電位基準で0～300mV）の容量が十分でなくなるので好ましくはない。

【0056】また、芯材となる黒鉛材料として、アルゴンレーザラマンによる1580 cm^{-1} 付近のピーク強度比に対する1360 cm^{-1} 付近のピーク強度比（以後R値と記す）が0.5以下（より好ましくは0.4以

下)であることが好ましい。R値が0.5を超える場合には炭素材料の結晶性が十分ではなく、被覆炭素材を作製した際にリチウムの溶解析出に近い低い電位部分(Liの電位基準で0~300mV)の容量が十分でなくなるので好ましくはない。

【0057】芯材となる炭素材料の粒径分布は0.1~150 μ m程度であることが好ましい。高結晶性黒鉛の表面に低結晶性の炭素材料が付着した表面非晶質黒鉛の平均粒径は、実質的に芯材である黒鉛材料の平均粒径に依存するため、芯材の平均粒径により、最終生成物の平均粒径もほぼ規定されることになる。芯材の平均粒径が0.1 μ mよりも小さい場合には、電池のセパレーターの空孔を通して内部短絡を引き起こす危険性が高くなるのに対し、150 μ mよりも大きくなる場合には、電極の均一性、活物質の充填密度電極を作製する工程上でのハンドリング性などが低下するのでいずれも好ましくない。

【0058】上記高結晶性黒鉛の表面に低結晶性の炭素材料を形成する手法としては、気相法、液相法、固相法を使用することが可能である。

【0059】気相法とは、気体状の原料、あるいは液体状の原料を噴霧、あるいはバブリングなどの手法により反応系内に輸送し、原料の熱分解によって高結晶性黒鉛材料の表面に気相から炭素を形成させる方法である。熱分解温度としては、原料によって異なるが450℃~1500℃程度の温度範囲で行なうことができる。原料としてはメタン、エタン、プロパンなどの脂肪族飽和炭化水素、プロピレンなどの脂肪族不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ペリレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。さらに、これらの炭化水素から誘導されるカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドなども用いることができる。原料の供給速度は材料によって適宜選択可能であるが、原料濃度 2×10^{21} 分子/L~ 2.6×10^{23} 分子/L、供給速度0.05モル/時間~20モル/時間、流速0.5cm/分~70cm/分の範囲内で設定することが好ましい。また、適宜アルゴン、窒素などの不活性ガスをキャリアガスとして用いることも可能であり、また水素を添加して、気相中でのすすの発生を抑えるなどの方法も考えられる。

【0060】液相法とは、炭素前駆体が液相を経由して炭素化される原料を黒鉛の表面に付着させ、それらを焼成させることによって表面に炭素を形成する方法である。原料としてはナフタレン、フェナントレン、アセナフチレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ペリレンなどの芳香族炭化水素、これを加熱加圧下で重縮合して得られたタールあるいはピッチ類、あるいはこれらの芳香族炭化水素の混合物を主成分とするタール、ピッチ、アスファルト、油類が挙げられ、その由来は石油系および石炭系を問わない。本発明において

は、上述の芯材となる炭素材料と重質油などを混合して攪拌処理する。攪拌処理方法としては、特に限定されずたとえばリボンミキサー、スクリー型ニーダー、万能ミキサーなどを使用する機械的攪拌方法を使用することができる。攪拌が十分でないと被覆層が均一にならないので好ましくない。攪拌時間は、一般に製品の性状には悪影響を及ぼさないものの、長すぎる場合には実用的には生産性が短くなり、好ましくないので適宜選択すればよい。また、攪拌時の雰囲気としては、大気圧下、加圧下、減圧下のいずれであってもよいが減圧下で攪拌する場合には、芯材と重質油とのなじみが向上するので好ましい。本発明においては芯材と被覆層とのなじみを改善する、被覆層の厚さを均一とする、被覆層の厚さを大きくするなどのために、必要ならば上記の混合攪拌工程を複数回繰返すことも可能である。また引き続き洗浄工程に先立って、被覆された芯材を一旦分離した後で洗浄工程に供することも可能である。

【0061】固相法とは、炭素前駆体が固相を経由して炭素化される原料を黒鉛の表面に付着させ、それらを焼成することによって表面に炭素を形成する方法である。一般に樹脂は固相を経由して炭素化が進むがそのような樹脂を高結晶性黒鉛の表面に付着させるには溶剤に溶解する融点以上の温度に加熱するなどの手法により液状とし、上述した液相法の説明に記載した手法により混合し表面に付着させる方法が挙げられる。また樹脂と黒鉛材料を混合し焼成時に融点材料付近で保持することによって混合することも可能である。具体的な原料としてはポリイミド樹脂；ポリアミド樹脂；ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)などの共役系樹脂；フェノール樹脂；フルフリルアルコール樹脂；セルロース；ポリアクリロニトリル、ポリ(α -ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂；などが挙げられる。また焼成条件としては上述した液相法に記載の焼成方法、焼成雰囲気を適応することが可能である。

【0062】このようにして得られた炭素原料を600~2500℃程度の温度において焼成することによって、高結晶性黒鉛の表面に低結晶性炭素が付着した表面非晶質黒鉛を得ることができる。表面の炭素材料の結晶性はその焼成温度にて制御可能である。

【0063】また2000℃を超えるような高温で処理する場合であっても、低結晶性を保つために難黒鉛化処理を行ない、その後高温で焼成することも可能である。たとえば高結晶性の芯材に高結晶性の被覆層を形成させた後、酸化処理を行なうことにより被覆層を低結晶性炭素に変換することも可能である。また焼成時の雰囲気としては還元雰囲気中、不活性ガス気流中、不活性ガスの密閉状態、真空状態などの非酸化性雰囲気が挙げられる。焼成温度にかかわらず昇温速度は1~300℃/h

r 程度の範囲から適宜選択することが可能である。

【0064】一般に速い昇温速度においては量産性の向上が期待できるのに対し、遅い昇温速度（10℃/hr 以下）においては緻密な被覆層の形成が期待できる。また昇温時および焼成時の温度プロファイルとしては、直線的な昇温、一定間隔で昇温をホールドする、段階的な昇温などのさまざまな昇温形態をとることも可能である。

【0065】また、焼成に先立ち炭素前駆体が被覆された高結晶性黒鉛を洗浄工程に供することも可能である。10 洗浄工程を加えることにより炭素前駆体の低分子成分を取除くことができ、炭素前駆体からの炭化率を向上させることができるとともに、粒子同士が焼成の際に融着あるいは凝集を抑えるといった効果を得ることができる。ここで洗浄に用いる有機溶媒としては、トルエン、キノリン、アセトン、ヘキサン、ベンゼン、キシレン、メチルナフタレン、アルコール類、石炭系油、石油系油などが挙げられる。これらの中では、トルエン、キノリン、アセトン、ベンゼン、キシレン、メタノール、石炭系軽油・中油、石油系軽油・中油などがより好ましい。

【0066】次いで被覆炭素材料と有機溶媒との分離工程は、遠心分離、圧搾濾過、重力沈降などの手法により行なうことが可能である。

【0067】このようにして得られた被覆炭素材料は、炭化处理、さらには黒鉛化处理を行なっても、芯材粒子周囲のピッチ成分は維持され、粒子同士が融着ないし凝集することはない。

【0068】電極作製時塗料となる有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを30 使用することが可能である。

【0069】本発明の非水電解質二次電池に用いられる集電体の形状は、特に限定されないが、箔状、メッシュ、エキスパンドメタルなどの網状のものをを用いることができる。正極集電体に用いられる材質の一例としては、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔などの厚さ10μm～20μmのものを挙げることができる。また負極の集電体に用いられる材質としては、銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔などの厚さ5μm～20μmのものを挙げることができる。

【0070】本発明によれば、負極活物質および混合高分子バインダーを有機溶剤に加えて均一溶液にすることにより、塗布時に塗りむらがほとんど認められなくなる。また乾燥後、電極形成時には、2種類のバインダー（可溶性高分子バインダーおよび不溶性高分子バインダー）により十分な強度を得ることができる。さらには、非水電解液溶媒に可溶性高分子バインダーの適度な膨潤もしくは溶解により電極中に均一な空隙を得ることができ、空隙に電解液が浸入し、良好な電池特性を得ることが可能になる。また、負極活物質の空間空隙率の制御に

もつながり、電極活物質の利用率の向上を促し、電池特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができるのである。

【0071】

【実施例】本発明に係る非水電解質二次電池を、3電極式セルの試験極に適用した具体的な実施例を挙げて説明する。

【0072】X線広角回折法にて結晶子の大きさ（ L_c 、 L_a ）を判定し、結晶子の大きさを求める形状因子 $K (= L_c \cdot \beta \cdot \cos \theta / \lambda ; \beta : \text{半価幅}, \theta : d_{002} \text{の角度}, \lambda : X \text{線の波長})$ は0.9を用いた。また、粒径はレーザー回折式粒度分布計を用いて測定を行ない、粒度分布においてピークを持つ粒径として求めた。R値は514.5nmのアルゴンレーザーを用いたラマン分光測定法により観測される2本のピークより、1360 cm^{-1} 付近のピーク強度I1360と1580 cm^{-1} 付近のピーク強度I1580の強度比つまりR値 = I1360/I1580として求めることが可能である。

20 【0073】（実施例1）試験極に表面非晶質黒鉛（平均粒径12μm、 $d_{002} = 0.336\text{nm}$ 、R値=0.35）を活物質として用いる。

【0074】試験極合剤電極組成比は、試験極活物質に対して電解液に不溶のバインダーとなるポリフッ化ビニリデンを5重量部、電解液に可溶のバインダーとなるメチルセルロースを2重量部とした。試験極活物質および両バインダーをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、ゆっくりと攪拌して均一に分散された試験極合剤塗料を作製した。

30 【0075】そして、作製された試験極合剤塗料を集電体である銅箔の一方の主面に塗着する。これを150℃の熱風で乾燥した後にローラプレスで圧延することにより集電体である銅箔上に合剤層を形成した試験極とした。対極および参照極はLiメタルを用いた。非水電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に1.0mol/dm³のLiPF₆を溶解したものをを用いた。

40 【0076】（実施例2）試験極合剤塗料作製工程における溶剤のN-メチル-2-ピロリドンに加えるポリフッ化ビニリデンを4重量部、メチルセルロースを1重量部とした。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0077】（実施例3）試験極合剤塗料作製工程における溶剤のN-メチル-2-ピロリドンに加えるポリフッ化ビニリデンを一部架橋させて実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

50 【0078】（実施例4）試験極合剤塗料作製工程における溶剤のN-メチル-2-ピロリドンに加えるポリフッ化ビニリデンを5重量部、可溶性バインダーにエチルセルロースを2重量部とした。非水電解液にはエチレン

カーボネートとジエチレンカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に1.0 mol/dm³のLiClO₄を溶解したものを用いた。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0079】(実施例5) 試験極合剤塗料作製工程における溶剤の代わりに水に分散したディスパーション状のポリテトラフルオロエチレンを7重量部、可溶性バインダーにエチルセルロースを2重量部とした。非水電解液にはエチレンカーボネートとジエチレンカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に1.0 mol/dm³のLi

ClO₄を溶解したものを用いた。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0080】(実施例6) 試験極合剤塗料作製工程において不溶性バインダーとして水に分散したスチレン-ブタジエン共重合体を3重量部、可溶性バインダーにメチルセルロースを1重量部とした。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0081】(実施例7) 試験極合剤塗料作製工程において不溶性バインダーとして、ジビニルベンゼンを0.1~0.2重量部加えたスチレン-ブタジエン共重合体を用いた。これ以外は実施例6と同様にして3電極式セルを作製した。

【0082】(実施例8) 試験極にメソカーボンマイクロビーズ(以下MCMBと略す。平均粒径12 μm、d_{0.02}=0.337 nm)を活物質として用いた。試験極合剤塗料作製工程において不溶性バインダーとしてスチレン-ブタジエン共重合体を3重量部、可溶性バインダーにメチルセルロースを1重量部加えた。これら以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0083】(実施例9) 試験極にMCMBを活物質として用いた。試験極合剤塗料作製工程において不溶性バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを5重量部、可溶性バインダーにメチルセルロースを2重量部加えた。これら以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0084】(実施例10) 試験極に人造黒鉛(KS-25:TIMCAL、平均粒径25 μm以下、d_{0.02}=0.336 nm)を活物質として用いた。試験極合剤塗料作製工程において不溶性バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを5重量部、可溶性バインダーにメチルセル

ロースを2重量部加えた。これら以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0085】(実施例11) 試験極にリチウムニッケル酸化物を活物質として用いる。

【0086】試験極合剤の組成比は、試験極活物質に対して電解液に不溶性のバインダーとなるポリフッ化ビニリデンを5重量部、電解液に可溶性のバインダーとなるメチルセルロースを2重量部とした。そして、導電剤としてアセチレンブラックを10重量部混合した。試験極活物質、両バインダーおよび導電剤をN-メチル-2-ピロ

リドンに均一に溶解させ、ゆっくりと攪拌して均一に分散された試験極合剤塗料を作製した。これをアルミ箔上にドクターブレード法で塗布し、150℃の熱風で乾燥した後にローラープレスで圧延することにより試験極とした。これをアルミニウム箔上に合剤層を形成した試験極とした。対極および参照極はLiメタルを用いた。非水電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に1.0 mol/dm³のLiPF₆を溶解したものを用いた。

【0087】(実施例12) 試験極合剤塗料作製工程における溶剤のN-メチル-2-ピロリドンに加えるポリフッ化ビニリデンを4重量部、メチルセルロースを1重量部とした。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0088】(実施例13) 正極の作製
実施例1と同様に作製して9 cm²の正極を用いた。正極活物質の量は0.14 gである。

【0089】負極の作製
実施例1と同様にして9 cm²の負極を用いた。負極活物質の量は0.07 mgであった。このようにして得られた電極を用い、25 μmのポリプロピレン製のセパレーターとして用い、電解液をエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に1.0 mol/dm³のLiPF₆を溶解したものとし、アルミのラミネートで封止した電池を作製した。

【0090】(比較例1) 合剤塗料作製工程における溶剤として使用するN-メチル-2-ピロリドンに、電解液に可溶性バインダーは加えずにポリフッ化ビニリデンを5重量部加えた。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0091】(比較例2) 合剤塗料作製工程における溶剤として使用するN-メチル-2-ピロリドンに、電解液に可溶性バインダーは加えずにポリフッ化ビニリデンを7重量部加えた。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0092】(比較例3) 合剤塗料作製工程における溶剤として使用するN-メチル-2-ピロリドンに、電解液に可溶性バインダーは加えずにポリフッ化ビニリデンを10重量部加えた。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0093】(比較例4) 合剤塗料作製工程における溶剤として使用するN-メチル-2-ピロリドンに、電解液に可溶性バインダーは加えずにポリフッ化ビニリデンを7重量部加えた。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0094】(比較例5) 合剤塗料作製工程における溶剤として使用するN-メチル-2-ピロリドンに、電解液に可溶性バインダーは加えずにポリフッ化ビニリデンを5重量部加えた。これ以外は実施例1と同様にして3電極式セルを作製した。

【0095】（比較例 6）正極に比較例 4 と同様に作製した電極を用い、負極に比較例 2 と同様に作製した電極を用いた以外は、実施例 13 と同様に電池を作製した。

【0096】上記した実施例 1～10 および比較例 1～3 のサンプル 13 個について、1C 電流を 300mA/g と設定し、充電時の上限電圧を 2.5V vs. Li/Li'、放電時の終止電圧を 0mV vs. Li/Li' とし、アルゴン雰囲気下グローブボックスにて 20℃で充放電試験を行なった。

【0097】また、上記した実施例 11～12 および比較例 4～5 のサンプル 4 個について、1C 電流を 274mA/g と設定し、充電時の上限電圧を 4.2V vs. Li/Li'、放電時の終止電圧を 2.5V vs. Li/Li' とし、アルゴン雰囲気下グローブボックスにて 20℃で充放電試験を行なった。

【0098】この結果を図 1 および図 2 に示す。さらに、上記した実施例 13 および比較例 6 のサンプル 2 個について、電池の容量を 15mAh とし、1C 電流 15mA と設定した。充電は上限電圧 4.2V とし 3mA で 8 時間の定電流一定電圧充電を行った。また、放電は終止電圧 2.5V とし各電流値で定電流放電を行った。アルゴン雰囲気下グローブボックスにて 20℃で充放電試験を行なった。

【0099】この結果を図 3 に示す。図 1 は、各々の例について安定した 0.2C 放電容量（5 サイクル目を安定した 0.2C 容量とした。）を 1 としたときの各々の 2C 放電容量比である。実施例 1 と比較例 2 とに用いたバインダー量は、それぞれ 7 重量部であり、電極作製過程においてプレス時には同じ結着効果があった。しかし、図 1 から実施例 1 と比較例 2 を比べると、同じバインダー量であるにもかかわらず、電解液に対して可溶性バインダーの効果で活物質の利用率は向上しレート特性がよいのがわかる。実施例 11 と比較例 4 とを比べても活物質の利用率は向上しレート特性がよいのがわかる。

【0100】図 2 は、各々の例について安定した 0.2C 放電容量を初回放電容量で割算したものである。図 2 より、実施例 1、2、3、4、9、10 の可溶性高分子バインダーが配合されたセルは安定した 0.2C 放電容量が初期放電容量よりも大きく、1 を超えている。これは電解液中で可溶性高分子バインダーが時間の経過に従って

膨潤・溶解して活物質の利用率の向上を促したためであると考えられる。

【0101】比較例 1、2 および 3 から不溶性高分子バインダーは、全バインダー量において少量の方がよい。また、実施例 1、9、10 または実施例 6、8 より表面非晶質黒鉛が、レート特性において優れていることが理解される。

【0102】図 3 は、それぞれの放電電流に対する容量比をグラフにしたものである。正極・負極に可溶性高分子バインダーを配合した実施例 13 のレート特性が、不溶性高分子バインダーのみを両電極に用いた比較例 6 より優れているのがわかる。

【0103】上記実施例、および比較例から、本願発明における電極を用いることによって、電池のレート特性の向上が可能である。

【0104】なお、今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0105】

【発明の効果】本発明の非水電解質二次電池によれば、粉末状負極活物質および混合高分子バインダーを有機溶剤に加えて均一溶液にすることにより塗りむらがほとんど無くなる。また、乾燥後電極形成時には十分な機械的強度を示すため、効率的にプレス・巻回することが可能となる。電池内では、電極内で均一に分散された可溶性高分子バインダーの適度な溶解・膨潤による親油性の向上で良好な電池特性を得ることができた。また、活物質の空間空隙率の制御にもつながった。電極活物質の利用率の向上を促し電池特性に優れた二次電池を提供することができた。

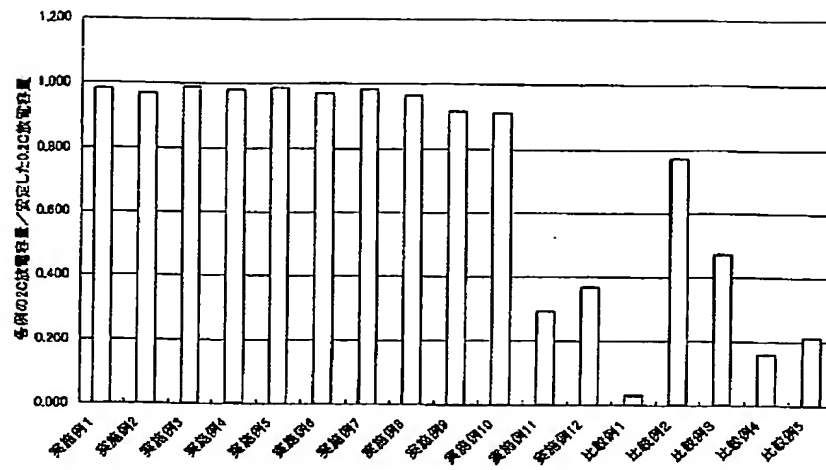
【図面の簡単な説明】

【図 1】 2C 放電容量比を説明する図である。

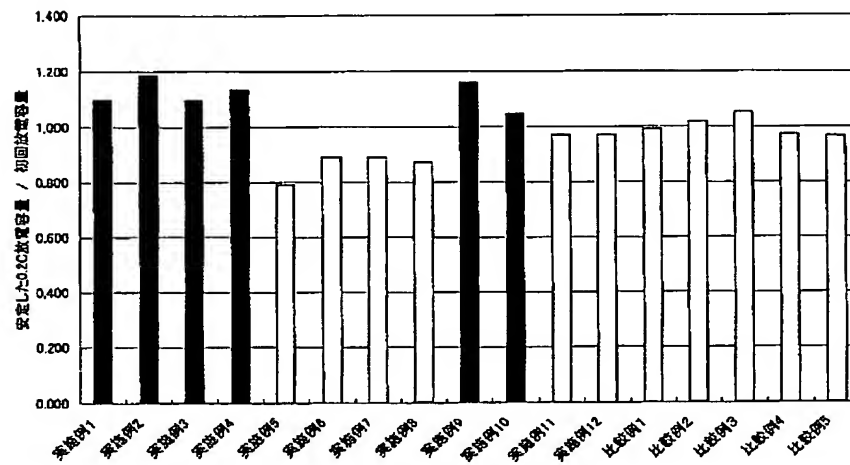
【図 2】 5 サイクル目の放電容量を初回放電容量で割算した値を説明する図である。

【図 3】 放電電流に対する容量比を説明する図である。

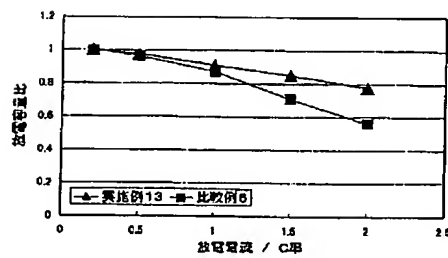
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 和夫
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL06 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ08 EJ12
EJ14 HJ02
5H050 AA02 AA08 BA17 CA08 CA09
CB07 CB08 CB09 DA02 DA03
DA11 EA10 EA23 EA24 EA25
EA28 GA10 HA02

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**